

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-296559

(43)Date of publication of application : 27.12.1991

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08L 23/10

C08L 37/00

(21)Application number : 02-098971

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 13.04.1990

(72)Inventor : SUGIURA MOTOYUKI  
SUZUKI SHINKICHI

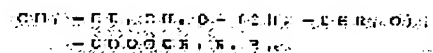
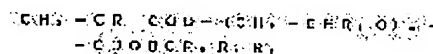
**(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a thermoplastic resin composition having excellent resistance without detriment to the heat resistance and mechanical properties inherent in polyester resin by mixing a polyester resin with a specified multiphase structure thermoplastic resin.

**CONSTITUTION:** A polyester resin is mixed with a multiphase structure thermoplastic resin [a multiphase structure thermoplastic resin which is a grafted precursor comprising a propylene polymer (A) and a vinyl copolymer (B) obtained from a vinyl monomer containing an epoxy group and/or an acid group and another vinyl monomer and prepared by copolymerizing said vinyl monomer with at least one radical-polymerizable organic peroxide of formula I or II in propylene polymer particles or a multiphase structure prepared by melt-kneading this precursor and in which particles of at least either A or B form a dispersed phase of a particle diameter of 0.001–

10 $\mu$ m] to obtain a thermoplastic resin composition. In formulas I and II, R1 is H or 1-2C alkyl; R2 and R7 are each H or CH3; R6 is H or 1-4C alkyl; R3, R4, R8 and R9 are each 1-4C alkyl; R5 and R10 are each 1-12 C alkyl, phenyl, alkyl-substituted phenyl or 3-12 C cycloalkyl; m is 1 or 2; and n is 0, 1 or 2.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 公開特許公報(A)

平3-296559

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 67/02  
23/10  
37/00

識別記号

LPB  
LCT  
LJX

庁内整理番号

8933-4 J  
7107-4 J  
7242-4 J

④ 公開 平成3年(1991)12月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

④ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

② 特 願 平2-98971

② 出 願 平2(1990)4月13日

② 発 明 者 杉 浦 基 之 愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34  
② 発 明 者 鈴 木 信 吉 愛知県知多郡武豊町字六貫山2-34  
② 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号  
④ 代 理 人 弁理士 恩田 博宣 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

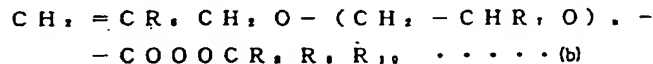
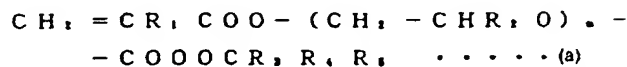
熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリエステル系樹脂と下記に示す多相構造熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物。

多相構造熱可塑性樹脂:

プロピレン系重合体5~95重量%と、エポキシ基含有ビニル単量体及び/又は酸基含有ビニル単量体及び他のビニル単量体から得られるビニル系共重合体95~5重量%とからなる多相構造熱可塑性樹脂であって、前記ビニル単量体と下記一般式(a)又は(b)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の少なくとも1種をプロピレン系重合体粒子中で共重合させて得たグラフト化前駆体又はこのグラフト化前駆体を熔融混練した多相構造体であり、プロピレン系重合体又はビニル系共重合体の一方が粒子径0.001~10μmの分散相を形成している多相構造熱可塑性樹脂。



上式(a)、(b)において、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1~2のアルキル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>4</sub>は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3~12のシクロアルキル基を示し、mは1又は2であり、nは0、1又は2である。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気・電子機械部品、自動車部品等の広い分野で利用できる耐熱性、耐衝撃性、耐油性、耐水性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

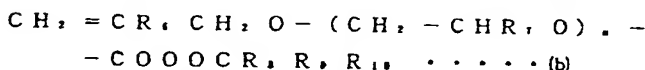
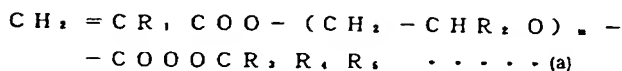
(従来の技術)

一般にポリエステル系樹脂は耐熱性、機械的性質、耐油性等に優れ、各種成形品に広く利用されているが、耐衝撃性に劣るためその改良が望まれていた。この耐衝撃性を向上させるためにエラストマー等を添加する試みは以前からなされており、耐衝撃性はある程度向上させることはできるものの耐熱性、剛性等の機械的物性が低下してしまうという問題点があった。そこで、これをさらに改良するためにポリエステル系樹脂に、プロピレン系重合体をブレンドする試みがなされている。例えば、特開昭60-90252号公報には、プロピレン系重合体をポリエステル系樹脂にブレンドする方法が開示されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、上記従来のポリエステル系樹脂とプロピレン系重合体とは一般に相溶性が不良であるため、プロピレン系重合体はポリエステル系樹脂に少量しかブレンドすることはできず、このブレンド物の成形品は耐熱性や耐衝撃性が低下しがちであるという問題点があった。

している多相構造熱可塑性樹脂。



上式(a)、(b)において、 $\text{R}_1$ は水素原子又は炭素数1~2のアルキル基、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_4$ は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 及び $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3~12のシクロアルキル基を示し、 $m$ は1又は2であり、 $n$ は0、1又は2である。

次に、本発明の各構成要件について順次説明する。

上記ポリエステル系樹脂としては、芳香族ポリエステルが好適に使用される。同芳香族ポリエステルとは、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸又はそのエス

本発明の目的は、ポリエステル系樹脂が有する耐熱性、機械的性質を保持しつつ、優れた耐衝撃性を併せ持った熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために、本発明ではポリエステル系樹脂と下記に示す多相構造熱可塑性樹脂とからなるという手段を採用している。

多相構造熱可塑性樹脂：

プロピレン系重合体5~95重量%と、エポキシ基含有ビニル単量体及び/又は酸基含有ビニル単量体及び他のビニル単量体から得られるビニル系共重合体95~5重量%とからなる多相構造熱可塑性樹脂であって、前記ビニル単量体と下記一般式(a)又は(b)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の少なくとも1種をプロピレン系重合体粒子中で共重合させて得たグラフト化前駆体又はこのグラフト化前駆体を溶融混練した多相構造体であり、プロピレン系重合体又はビニル系共重合体の一方が粒子径0.001~10 $\mu\text{m}$ の分散相を形成

テル形成性誘導体とジオール又はそのエステル形成性誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体又は共重合体である。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルカルボン酸、4,4'-ジフェニルエテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸又はそれらのエステル形成性誘導体等があげられる。

また、ジオール成分としては、炭素数2~10の脂肪族ジオール即ちエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジオール等又は分子量400~6000の長鎖グリコール、即ちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレン

グリコール、ポリテトラヒドログリコール等及びそれらの混合物があげられる。

本発明で用いられる好ましい熱可塑性芳香族ポリエステルとしては、具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等があげられる。これらのうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。

これらの熱可塑性芳香族ポリエステルの固有粘度は、トリフルオル酢酸(25%) / 塩化メチレン(75%) 100 ml中、0.32 gの濃度として25±0.1℃において測定されたものである。好ましくは、固有粘度が0.4~4.0 dl/gである。0.4 dl/g未満では熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂が十分な機械的強度を発現できないため好ましくない。また、4.0 dl/gを超えると溶融時の

流動性が低下し、成形物の表面光沢が低下するため好ましくない。

本発明で用いる多相構造熱可塑性樹脂中のプロピレン系重合体とは、結晶性のポリプロピレンであって、プロピレン単独重合体及びプロピレンを主体とする他の $\alpha$ -オレフィン若しくは極性エチレン性不飽和単量体との共重合体又は好ましくはプロピレン75重量%以上を有する上記共重合体又はこれらの混合物をいう。また、プロピレン系重合体の性質を損なわない範囲で他の重合体を混合することもできる。

具体的には例えば、アイソタクチックポリプロピレン、結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体、結晶性プロピレン-ブテン-1ランダム共重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等が代表例としてあげられ、これらの単独又は混合物が使用される。

次に、本発明において使用される多相構造熱可塑性樹脂中のビニル系共重合体とは、エポキシ基

含有ビニル単量体または酸基含有ビニル単量体の1種又は2種以上の単量体と他の少なくとも1種のビニル単量体から得られるビニル系共重合体であって、エポキシ基含有ビニル単量体又は酸基含有ビニル単量体は他のビニル単量体100重量部に対して0.1~100重量部が望ましい。この範囲外となると、多相構造熱可塑性樹脂のポリアミド系樹脂に対する相溶性が低下して耐衝撃性、耐水性が改善されにくくなる。

上記エポキシ基含有ビニル単量体としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル、及び $\alpha$ -クロロアシル、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸等のグリシジルエステル類又はビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、グリシジロキシエチルビニルエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル等のグリシジリエーテル類、

p-グリシジルスチレン等があげられるが、特に好ましいものとしてメタクリル酸グリシジル、アクリルグリシジリエーテル等があげられる。

また、酸基含有ビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステル、およびこれらの金属塩、無水マレイン酸、無水イタコン酸などがあげられる。

他のビニル単量体としては、ビニル芳香族単量体、例えばスチレン、核置換スチレン、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、 $\alpha$ -置換スチレン例えば $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -エチルスチレン、(メタ)アクリル酸単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の炭素数1~7のアルキルエステル、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステル単量体、例えば酢酸ビニル、

プロピオン酸ビニル等があげられる。

また、ハロゲン化ビニルないしビニリデン（特に、塩化ビニル、塩化ビニリデン）、ビニルナフタレン、ビニルカルバゾール、アクリルアミド、メタクリルアミド、無水マレイン酸、フェニルないしシクロヘキシルなどのマレイミド、その他のビニル型単量体も使用することができる。

本発明でいう多相構造熱可塑性樹脂とは、プロピレン系重合体またはビニル系共重合体マトリックス中に、それとは異なる成分であるビニル系共重合体またはプロピレン系重合体が球状に均一に分散しているものをいう。

分散している重合体の粒子径は0.001～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01～5  $\mu\text{m}$ である。分散樹脂粒子径が0.001  $\mu\text{m}$ 未満の場合あるいは10  $\mu\text{m}$ を超える場合、ポリアミド系重合体にブレンドしたときの分散性が悪く、例えば外観の悪化、耐熱性の低下、耐衝撃性等の改良効果が不足する。

本発明の多相構造熱可塑性樹脂中のビニル系共重合体の数平均重合度は5～10,000、好ま

しくは10～5,000の範囲である。

数平均重合度が5未満であると、本発明の熱可塑性樹脂組成物の塗装性が向上せず好ましくない。また数平均重合度が10,000を越えると、溶解粘度が高く、成形性が低下したり表面光沢が低下するので好ましくない。

本発明の多相構造熱可塑性樹脂は、プロピレン系重合体が5～95重量%、好ましくは20～90重量%から成るものである。従って、ビニル系共重合体は95～5重量%、好ましくは80～10重量%である。

プロピレン系重合体が5重量%未満であると、耐衝撃性および耐水性の改良が不十分であり、プロピレン系重合体が95重量%を越えるとポリアミド系樹脂との相溶性が不十分となり耐熱性が低下してしまう。

本発明の多相構造熱可塑性樹脂を製造する際のグラフト化法は、一般によく知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等いずれの方法によってもよいが、最も好ましいのは、下記に示す方法

によるものである。その理由は、グラフト効率が高く、熱による二次的凝集がおこらないため、性能の発現がより効果的であり、また製造方法が簡便であるためである。

以下、本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法について詳述する。

すなわち、プロピレン系重合体100重量部を水に懸濁せしめ、別に少なくとも1種のビニル単量体5～400重量部に、エポキシ基含有ビニル単量体または酸基含有ビニル単量体の1種または2種以上の混合物を上記ビニル単量体100重量部に対して0.1～100重量部、下記一般式(a)または(b)で表されるラジカル重合性有機過酸化物の1種または2種以上の混合物を前記ビニル単量体の合計100重量部に対して0.1～10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40～90℃であるラジカル重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01～5重量部とを溶解せしめた溶液を加え、ラジカル重合開始剤の分解

が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤をプロピレン系重合体に含浸せしめ、その含浸率が初めの50重量%以上に達したとき、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物とをプロピレン系重合体中で共重合せしめて、グラフト化前駆体(A)を得る。

このグラフト化前駆体も多相構造熱可塑性樹脂である。したがって、このグラフト化前駆体(A)を直接ポリエステル系樹脂と共に溶解混合してもよい。

またグラフト化前駆体(A)を100～300℃の溶解下、混練することにより、本発明の多相構造熱可塑性樹脂を得ることもできる。このとき、グラフト化前駆体に、プロピレン系重合体(B)又はビニル系共重合体(C)を混合し、溶解下に混練しても多相構造熱可塑性樹脂を得ることができる。最も好ましいのはグラフト化前駆体を混練して得られた多相構造熱可塑性樹脂である。

ラジカル重合性有機過酸化物とは、前述した一般式(a)で表される化合物又は前述した一般式(b)で表される化合物である。

一般式(a)で表されるラジカル共重合性有機過酸化物としては、例えばt-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、t-アミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、クミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、t-アミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、

シエトキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、t-アミルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、t-アミルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート等があげられる。

p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、t-アミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、クミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、p-イソプロピルクミルペルオキシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、t-アミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシ

さらに、一般式(b)で表されるラジカル重合性有機過酸化物としては、t-ブチルペルオキシアリルカーボネート、t-アミルペルオキシアリルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシアリルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシアリルカーボネート、p-メンタンペルオキシアリルカーボネート、クミルペルオキシアリルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタリルカーボネート、t-アミルペルオキシメタリルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシメタリルカーボネート、1、1、3、3-テトラメチルブチルペルオキシメタリルカーボネート、p-メンタンペルオキシメタリルカーボネート、クミルペルオキシメタリルカーボネート、t-ブチルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、t-アミルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、t-ヘキシルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、t-アミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、t-ヘキシルペルオ

キシメタリロキシエチルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、*t*-アミルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート、*t*-アミルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート、*t*-ヘキシルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート等があげられる。

これらのうち、*t*-ブチルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシアリルカーボネート、*t*-ブチルペルオキシメタリルカーボネートが好適である。

本発明においては前記プロピレン系重合体と多相構造熱可塑性樹脂を含む樹脂成分100重量部に対して0~150重量部までの無機充填剤を配合することができる。充填剤の配合量が150重量部を越えると成形品の衝撃強度が低下するので

好ましくない。

上記無機充填剤としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、球状または中空状および繊維状等の形状を有するものがあげられ、具体化には硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填剤；雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填剤；シラスパルーン、金属パルーン、ガラスパルーン、軽石などの中空状充填剤；ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコンカーバイド繊維、アスベルト、ウオストナイトなどの鉱物繊維等があげられる。

また該無機充填剤の表面は、ステアリン酸、オレイン酸、パルチミン酸またはそれらの金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有

機チタネート等を使用して表面処理しておくことが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、温度150~350℃で、好ましくは180~330℃で熔融・混合することによって製造される。上記温度が150℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離や層状剥離が現れるため好ましくない。また350℃を越えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり好ましくない。

熔融・混合する方法としては、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。

本発明では、更に発明の要旨を逸脱しない範囲において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、金属粉、タルク、ガラス繊維、カーボン繊維、木粉等の有機もしくは無機の充填剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップ

リング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤及び他のポリオレフィン系樹脂；SBS、SEBSなどのエラストマー；芳香族ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンスルファイド等のエンジニアリングプラスチック；ポリスチレン、ABS、MBS、ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂などを添加しても差し支えない。

#### 〔作用〕

前記手段を採用したことにより、プロピレン系重合体粒子中で特定のラジカル重合性有機過酸化物とエポキシ基含有ビニル単量体及び／又は酸基含有ビニル単量体及びその他のビニル単量体がグラフト重合してグラフト化前駆体が形成され、又はこのグラフト化前駆体が熔融混練されることによりグラフト重合体を得られ、前記プロピレン系重合体又はビニル系共重合体が微細な一定の粒子径を有する球状の分散相を形成することによって多相構造熱可塑性樹脂が得られ、これをポリエステル系樹脂に配合することによって本発明の熱可



塑性樹脂組成物が得られ、上記多相構造熱可塑性樹脂はグラフト化前駆体又はグラフト重合体を含むとともに、前記分散相が均一かつ安定に存在するので、前記ポリエステル系樹脂との相溶性が向上し、その結果熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃性等の優れた性能が発揮されるものと考えられる。

#### 〔実施例〕

以下に、参考例、実施例及び比較例をあげて、本発明を具体的に説明する。

#### 参考例1(多相構造熱可塑性樹脂Aの製造)

容積5ℓのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中にプロピレン系重合体「日石ポリプロJ724N」(商品名、日本石油化学(株)製)700gを入れ、攪拌・分散した。別にラジカル重合開始剤としてのベンゾイルペルオキシド「ナイパーB」(商品名、日本油脂(株)製)1.5g、ラジカル重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート6g、エポキシ

基含有ビニル単量体としてメタクリル酸グリシジル30gをビニル単量体としてのスチレン270gに溶解させ、この溶液を前記オートクレーブ中に投入・攪拌した。次いでオートクレーブを60～65℃に昇温し、2時間攪拌することによりラジカル重合開始剤及びラジカル重合性有機過酸化物を含むビニル単量体をプロピレン系重合体中に含浸させた。ついで、含浸されたビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤の合計量が初めの50重量%以上になっていることを確認した後、温度を80～85℃に上げ、その温度で7時間維持して重合を完結させ、水洗及び乾燥してグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体中のスチレン重合体を酢酸エチルで抽出し、GPCにより数平均重合度を測定したところ、900であった。

次いで、このグラフト化前駆体をラボプラストミル一軸押出機((株)東洋精機製作所製)で200℃にて押し出し、グラフト化反応させることにより多相構造熱可塑性樹脂Aを得た。

この多相構造熱可塑性樹脂Aを走査型電子顕微鏡「J E O L J S M T 3 0 0」(日本電子(株)製)により観察したところ、粒子径0.3～0.5μmの真球状樹脂が均一に分散した多相構造熱可塑性樹脂であった。

なおこのとき、スチレン重合体のグラフト効率 は56重量%であった。

#### 参考例2(多相構造熱可塑性樹脂Bの製造)

参考例1のメタクリル酸グリシジル30gを無水マレイン酸30gに変更した以外は参考例1の操作を繰り返して多相構造熱可塑性樹脂Bを得た。

#### 参考例3(多相構造熱可塑性樹脂Cの製造)

参考例1のビニル単量体としてのスチレン単量体270gをスチレン単量体189g、アクリロニトリル単量体81gとの混合単量体に、またベンゾイルペルオキシド1.5gをジー3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド「パーロイル355」(商品名、日本油脂(株)製)3gに変更し、分子量調整剤としてα-メチルスチレンジイマー「ノフマーMSD」(商品名、日本油脂

(株)製)0.3gを使用した以外は、参考例1を繰り返して多相構造熱可塑性樹脂Cを得た。

このときスチレン-アクリロニトリル系重合体の数平均重合度は1200、またこの樹脂組成物中に分散している樹脂の平均粒子系は0.3～0.5μmであった。

#### 実施例1～7

相対粘度1.9dl/gのポリブチレンテレフタレート(PBT)及び参考例で得た多相構造熱可塑性樹脂を第1表に示す割合で熔融混合した。

熔融混合の方法は、各樹脂のペレットをドライブレンドした後、シリンダー温度250℃に設定されたスクリー径30mmの同軸方向二軸押出機に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂は150℃の雰囲気下で3時間乾燥した。次いでシリンダー温度250℃、金型温度90℃に設定した射出成形機で試験片を作成した。試験片の大きさは次のようである。

アイゾット衝撃試験片 13mm×65mm×6mm  
(ノッチ付き)

荷重たわみ温度試験片 13mm×130mm×6mm

なお、試験法は次のようである。

(1) アイゾット衝撃値(ノッチ付き)

: JIS K7110

(2) 加重たわみ温度 : JIS K7207

(3) 層状剥離状態 : 層状剥離状態は成形品破断面に接着テープを付着させ、後に取り外す方法で剥離試験を行った後の状態を肉眼で観察し、次のようにランク付けした。

◎ : 剥離が全くなし

○ : ほんの僅かに剥離あり

× : 剥離あり

表-1

実施例	1	2	3	4
PBT (重量%)	90	80	70	50
多相構造熱可塑性樹脂A (重量%)	—	—	—	—
多相構造熱可塑性樹脂B (重量%)	10	20	30	50
多相構造熱可塑性樹脂C (重量%)	—	—	—	—
ノッチ付アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm)	14	17	23	23
加重たわみ温度(℃) (18.6kg/cm <sup>2</sup> )	133	142	140	139
層状剥離	◎	◎	◎	◎

表-2

実施例	5	6	7
PBT (重量%)	30	70	70
多相構造熱可塑性樹脂A (重量%)	—	30	—
多相構造熱可塑性樹脂B (重量%)	70	—	—
多相構造熱可塑性樹脂C (重量%)	—	—	30
ノッチ付アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm)	26	21	20
加重たわみ温度(℃) (18.6kg/cm <sup>2</sup> )	127	138	146
層状剥離	◎	◎	◎

比較例1～5

上記実施例の多相構造熱可塑性樹脂の代わりに参考例1で使用したプロピレン系重合体を無水マレイン酸で変性したものを用いた例を表-3に示した。

表-3

比較例	1	2	3	4	5
PBT (重量%)	100	0	90	80	50
無水マレイン酸変性PP (重量%)	—	100	10	20	50
ノッチ付アイゾット 衝撃値 (kg・cm/cm)	3.5	25	4	4	3
加重たわみ温度(℃) (18.6kg/cm <sup>2</sup> )	65	105	66	68	64
層状剥離	○	○	×	×	×

## 実施例 8 ～ 12

実施例 1 ～ 7 の多相構造熱可塑性樹脂を参考例で得たグラフト化前駆体に代えた例および平均繊維長さ 5.0  $\mu\text{m}$ 、径 1.0  $\mu\text{m}$  のガラス繊維を配合した例を表 - 4 に示した。なお、ガラス繊維は樹脂分 100 重量部に対する割合である。

表 - 4

実施例	8	9	10	11	12
PBT (重量%)	80	50	20	80	50
多相構造熱可塑性 樹脂 B (重量%)	20	50	80	—	—
グラフト化前駆体 (重量%)	—	—	—	20	50
ガラス繊維 (重量%)	30	30	30	—	—
ノッチ付アイソット 衝撃値 ( $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$ )	59	60	50	15	21
加重撓み温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) (18.6 $\text{kg} / \text{cm}^2$ )	200	180	137	140	133
層状剝離	○	○	○	○	○

上記の結果より、ポリエステル系樹脂に特定の多相構造熱可塑性樹脂をブレンドした系である本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各実施例に示すように耐衝撃性及び耐熱性に優れた組成物である。一方、ポリエステル系樹脂単独（比較例 1）では耐衝撃性、耐熱性が悪く、無水マレイン酸変性 PP 単独（比較例 2）では加重撓み温度が低く、ポリエステル系樹脂と無水マレイン酸変性 PP の混合物（比較例 3 ～ 5）では耐衝撃性、耐熱性が悪かったり、層状剝離が発生したりして両者の相溶性が不十分であることがわかる。

## 〔発明の効果〕

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂の長所である優れた機械的物性、耐熱性が保持された状態で、耐衝撃性等の物性が改良されるという優れた効果を奏し、従って自動車部品、電気・電子部品、工業部品等として非常に有用である。

特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 弁理士 恩田 博宣（ほか 1 名）

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**